

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-285962

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : 11-086777

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 29.03.1999

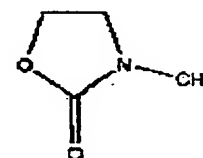
(72)Inventor : NARUSE YOSHIKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the energy density and improve the cycle characteristic, the load characteristic, and the low-temperature characteristic by containing a specific amount of 3-methyl-2-oxazolidone in nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: Nonaqueous electrolyte contains 3-methyl-2-oxazolidone represented by a formula by not less than 0.05 vol.% and less than 1 vol.%. As solvent of the nonaqueous electrolyte, preferably, mixture of high-dielectric-constant solvent such as ethylene carbonate or propylene carbonate and chain ester as low-viscosity solvent is used. As the chain ester, especially, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethyl carbonate are adequate. Because the high-dielectric-constant solvent has high dissolving performance of the electrolyte, energy density can be increased. Because the low-viscosity solvent has high transfer performance of electrolyte ions, ion conductivity can be increased.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-285962

(P2000-285962A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコート (参考)

H 0 1 M 10/40
4/58

H 0 1 M 10/40
4/58

A 5 H 0 0 3
5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-86777

(22) 出願日

平成11年 3 月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 成瀬 義明

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外 2 名)

Fターム (参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BB01 BC06

5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AK19

AL06 AL07 AL08 AM02 AM03

AM05 HJ07 HJ13

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液二次電池のサイクル特性、負荷特性、低温特性を向上させる。

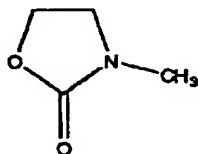
【解決手段】 リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料からなる負極と、リチウムと1種以上の遷移金属との複合酸化物からなる正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、非水電解液に3-メチル-2-オキサゾリドンを用、0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料からなる負極と、リチウムと 1 種以上の遷移金属との複合酸化物からなる正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、

上記非水電解液は、下記化 1 で表される 3-メチル-2-オキサゾリドン（0.05 体積%以上 1 体積%未満の範囲で含有すること）を特徴とする非水電解液二次電池。

【化 1】



【請求項 2】 上記非水溶媒は、プロピレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 上記非水溶媒は、プロピレンカーボネートと鎖状エステルとを含有することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 上記鎖状エステルは、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群より選ばれた化合物であることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 上記非水溶媒は、エチレンカーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 上記非水溶媒は、エチレンカーボネートと鎖状エステルとを含有することを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 上記鎖状エステルは、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群より選ばれた化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 上記負極は、(002) 面の面間隔が 0.340 nm 以下の炭素材料であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関し、より詳しくは、特定の非水溶媒を用いることにより初期特性、サイクル特性、低温特性、及び負荷特性を向上させた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の電子機器の小型軽量化、ポータブル化が急速に進んでいる。そのため、これらの電子機器の供給電源となる二次電池に対しても、軽量化かつ高容量化が求められるようになって

いる。

【0003】 二次電池としては、従来より用いられている鉛二次電池やニッケル-カドミウム二次電池、また最近提案された非水電解液二次電池等が挙げられる。その中でも非水電解液二次電池は、軽量である、高エネルギー密度が得られる、高電圧が発生できる、安全性が高い、無公害である等の利点を有しており、さらなる特性の改善を図るべく、研究開発が盛んに進められている。

【0004】 上記非水電解液二次電池は、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極と、正極及び非水溶媒に電解質としてリチウム塩が溶解されてなる非水電解液とを備えて基本構成とされる。

【0005】 そして、正極活物質としては、例えばリチウム遷移金属複合酸化物等が、また、負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、さらにはリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料等が挙げられる。このうち、負極活物質の炭素材料は電池のサイクル特性を向上させられるとして期待されている。そして、炭素材料の中でも黒鉛材料は、単位体積あたりのエネルギー密度を向上させられるとして期待されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上のような非水電解液二次電池においては、正極、負極の選択も勿論重要であるが、良好な電池特性を得るためにはリチウムイオンの移送を担う非水電解液の選択も重要になる。

【0007】 この非水電解液を構成する非水溶媒としては、通常、電解質の溶解能力の高い高誘電率溶媒と、電解質イオンの移送能力の高い低粘度溶媒とが組み合わされて用いられる。例えば高誘電率溶媒となるプロピレンカーボネート（PC）と、低粘度溶媒となる 1, 2-ジメトキシエタン（DME）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、酪酸メチル（MB）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等とを混合してなるプロピレンカーボネート系電解液は、高い導電率が得られ、電池のサイクル特性を向上させられる利点を有することから、従来より広く用いられている。

【0008】 しかしながら、プロピレンカーボネート系電解液は、これまでに提案されている他の溶媒よりは特性的に優れているが、近年の二次電池に対する特性要求に応えるためには、さらなる特性の向上が要求される。

【0009】 そして、黒鉛材料を負極として用いた非水電解液二次電池は、溶媒として用いられているプロピレンカーボネートが充電過程で分解してしまうため、電池特性が劣化するという問題が指摘されている（J. Electroanal. Chem. 219, 273, (1987)）。

【0010】 この問題点に対処する方法として、溶媒としてプロピレンカーボネート（PC）の代わりにエチレ

ンカーボネート（EC）等の、充電過程において分解しにくい溶媒を用いることがある。これにより、電解液の分解が抑制され、黒鉛材料を非水電解液二次電池の負極として使用することが可能となることが知られている。しかしながら、発明者のこれまでの検討により、溶媒としてエチレンカーボネートを使用した非水電解液二次電池の場合、十分なサイクル特性、負荷特性、低温特性が得られないということがわかっている。

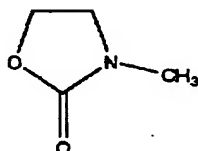
【0011】本発明は、このような従来技術に鑑みて提案されたものであり、エネルギー密度が高く、サイクル特性、負荷特性、低温特性を向上させた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために検討を重ねた結果、電解液用非水溶媒として下記化2で表される3-メチル-2-オキサゾリドン（OZ）を用いることが有効であることを見出した。

【0013】

【化2】



【0014】3-メチル-2-オキサゾリドン（OZ）については、非水電解液二次電池用として3-メチル-2-オキサゾリドン（OZ）を用いるという報告が先に提案されている（特開平8-321312号公報）。しかし、本発明者は、特に負極として炭素材料を用いた電池において3-メチル-2-オキサゾリドン（OZ）を0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有する溶媒を用いることで、電池の初期放電容量を向上させ、かつサイクル特性、負荷特性、低温特性をも向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。したがって、本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な炭素材料からなる負極と、リチウムと1種以上の遷移金属との複合酸化物からなる正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、上記非水溶媒が3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲において含有することを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0016】また、本発明は、下記の例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更可能であることはいふまでもない。

【0017】図1は、本発明の非水電解液電池の一構成

例を示す縦断面図である。この非水電解液二次電池は、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とが、セパレータ3を介して密着状態で巻回された巻回体が、電池缶5内部に装填されてなる。

【0018】上記負極1は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体9上に塗布、乾燥することにより作製される。

【0019】負極集電体9には、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔が用いられる。

【0020】これらの金属箔は、多孔性金属箔とすることが好ましい。金属箔を多孔性金属箔とすることで、集電体と電極層との接着強度を高めることができる。このような多孔性金属箔としては、パンチングメタルやエキスパンドメタルの他、エッチング処理によって多数の開口部を形成した金属箔等を用いることができる。

【0021】負極活物質には、リチウムをドープ、脱ドープできる炭素材料を用いることが好ましい。リチウムをドープ、脱ドープできる炭素材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。そして、上記炭素材料の中でも（002）面の面間隔が0.340nm以下、C軸方向の結晶子厚みが16.0nm以上、ラマンスペクトルにおけるG値が2.5以上、そして真密度が2.1g/cm³以上の結晶構造を有する黒鉛をより好ましく用いることができる。（002）面の面間隔が0.340nm以下、C軸方向の結晶子厚みが16.0nm以上、ラマンスペクトルにおけるG値が2.5以上、そして真密度が2.1g/cm³以上の結晶構造を有する黒鉛は、高密度なため、単位体積当たりのエネルギー密度を向上させられるからである。ここで、G値とはラマンスペクトルにおいて炭素材料の黒鉛構造に由来するシグナル強度と非結晶質構造に由来するシグナル強度との比を表すものであり、ミクロ的な結晶構造欠陥の指標となるものである。

【0022】また、以上のような負極活物質を用いて負極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着剤を添加することができる。

【0023】上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を正極集電体10上に塗布、乾燥することにより作製される。

【0024】正極集電体10には、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔が使用される。これらの金属箔は、多孔性金属箔とすることが好ましい。金

属箔を多孔性金属箔とすることで、集電体と電極層との接着強度を高めることができる。このような多孔性金属箔としては、パンチングメタルやエキスパンドメタルの他、エッチング処理によって多数の開口部を形成した金属箔等を用いることができる。

【0025】正極活物質には、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める点から、リチウムと1種以上の遷移金属からなる複合酸化物を主体とする活物質を用いることが好ましい。このような活物質としては、 $Li_xM O_2$ （式中、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物が好ましく用いられる。リチウム複合酸化物としては、具体的に、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_{1-x}Ni_xCo_{1-y}O_2$ （式中、 x, y は電池の放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y \leq 1$ である。）、 $LiMn_2O_4$ 等が好ましく用いられる。また、遷移金属MがMnである場合には、 $Li_{1-x}Mn_xO_2$ の他に、 $Li_{1-x}Mn_xO_4$ も用いることができる。

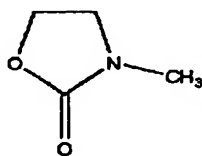
【0026】このようなリチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、若しくは水酸化物と、コバルト、マンガン、若しくはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、若しくは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気中で $600 \sim 1000^\circ C$ の温度範囲で焼成することにより調製することができる。これらのリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。

【0027】正極2には、これらの正極活物質を単独で用いても良く、また、複数種を混合して使用しても良い。また、以上のような正極活物質を用いて正極2を形成するに際しては、公知の導電剤や結着剤を添加することができる。

【0028】さらに、非水電解液を調製するに当たり非水溶媒としては、従来より非水電解液に用いられている種々の公知の非水溶媒に下記化3で表される3-メチル-2-オキサゾリドン（OZ）を混合して用いることができる。

【0029】

【化3】



【0030】ここで、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）等の高誘電率溶媒と3-メチル-2-オキサゾリドン（OZ）のみを混合して用いても良いが、例えば低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン（DME）、2-メチル-テトラヒドロフラン（2-MeTHF）、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、酪酸メチル（M

B）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等をさらに混合して用いることができる。その中でも、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル（EP）、酪酸メチル（MB）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等の鎖状エステルを混合することが好ましく、特にジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等の鎖状炭酸エステルを混合することがより好ましい。エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒は、電解質の溶解能力が高いため、これらを用いることによりエネルギー密度を高くすることができる。そして、負極に（002）面の面間隔が 0.340 nm 以下である炭素材料を用いる場合はエチレンカーボネートを用いることが好ましく、特に5体積%以上50体積%以下の範囲で非水溶媒に含有することが好ましい。

【0031】また、上述したような低粘度溶媒は、電解質イオンの移送能力が高いため、これらを用いることにより、イオン伝導度を良好にすることができる。その中でも鎖状エステル類、特に鎖状炭酸エステル類は、その効果が大きいので、特に好適に用いることができる。

【0032】そして、3-メチル-2-オキサゾリドンは、上述したような高誘電率溶媒と低粘度溶媒との混合溶媒に0.05体積%以上1体積%未満の範囲で混合することにより、初期放電容量、サイクル特性、低温特性及び負荷特性を向上させることができる。また、これらの効果は、炭素材料を負極として用いた非水電解液電池において特に大きく発揮される。ここで、3-メチル-2-オキサゾリドンの、高誘電率溶媒と低粘度溶媒との混合溶媒への混合比率を0.05体積%以上としたのは、混合比率が0.05体積%よりも少ないと、上述したような効果を十分に発揮することができないからである。また、3-メチル-2-オキサゾリドンの、高誘電率溶媒と低粘度溶媒との混合溶媒への混合比率を1体積%未満としたのは、混合比率が1体積%以上であると、初期放電容量及びサイクル特性が低下してしまうからである。

【0033】また、上記の非水溶媒に溶解させる電解質は、特に限定されるものではなく、従来の非水電解液二次電池に用いられているものを使用することができる。例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等を用いることができる。そして、その中でも $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ などは、電導率が高いことから特に好適に用いられる。

【0034】そして、電池構成については、特に限定されるものではなく、巻型、積層型、円筒型、角形、コイン型、ボタン型等種々の形状に適用することができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。ここでは、実施例、比較例として図1に示す円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0036】実施例1

まず、負極1を次のように作製した。

【0037】出発原料に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20%導入した後、不活性ガス気流中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い難黒鉛化炭素材料を得た。得られた難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は0.376nmであり、真密度は1.58g/cm³であった。この難黒鉛化炭素材料を粉砕し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とした。

【0038】そして、この炭素材料粉末90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して、負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体9である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型し、負極1を作製した。

【0039】次に、正極2を次のように作製した。

【0040】炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル：1モルの比率で混合し、空气中900℃で5時間焼成することにより、正極活物質(LiCoO₂)を得た。そして、このLiCoO₂91重量部と、導電剤としてグラファイト6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体10である厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型し、正極2を作製した。

【0041】次に、厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ3を介して、負極1と正極2とを順次積層し、渦巻型に多数回巻回することにより巻回体を作製した。そして、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板4を挿入し、巻回体を収納した。そして、負極の集電をとるために、ニッケル製の負極リード11の一端を負極1に圧着し、他端を電池缶5に溶接した。また、正極の集電をとるために、アルミニウム製の正極リード12の一端を正極2に取り付け、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板8を介して電池蓋7と電気的に接続した。

【0042】次に、プロピレンカーボネート(PC)29.95体積%と、ジメチルカーボネート(DMC)70体積%と、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)0.05体積%との混合溶媒中に、電解質としてLiPF₆1mol/lを溶解させた非水電解液を用意した。そして、この非水電解液を電池缶5の中に注入し、アス

ファルトを塗布した絶縁封ロガセット6を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋7を固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0043】実施例2~実施例5

非水電解液として、プロピレンカーボネート(PC)と、ジメチルカーボネート(DMC)と、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)とを表1に示す混合比率にて混合し、電解質としてLiPF₆1mol/lを溶解させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0044】実施例6

負極1を次のようにして作製した。

【0045】負極活物質として、黒鉛粉末(ロンザ社製、商品名KS-75)を用い、この黒鉛粉末(KS-75)を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して、負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体9である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型し、負極1を作製した。上記黒鉛粉末(KS-75)は、(002)の面間隔が0.3358nm、C軸結晶子厚みが25.4nm、ラマンスペクトルにおけるG値が8.82、真密度が2.23g/cm³なる結晶構造を有し、平均粒径は28.4μmである。

【0046】正極2は、実施例1と同様にして作製した。

【0047】非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)29.95体積%と、ジメチルカーボネート(DMC)70体積%と、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)0.05体積%との混合溶媒中に、電解質としてLiPF₆1mol/lを溶解させたものを用意した。

【0048】上記以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0049】実施例7~実施例10

非水電解液として、エチレンカーボネート(EC)と、ジメチルカーボネート(DMC)と、3-メチル-2-オキサゾリドンとを表1に示す混合比率にて混合し、電解質としてLiPF₆1mol/lを溶解させたものを用いたこと以外は、実施例6と同様にして円筒型非水電解液電池を作製した。

【0050】比較例1

非水電解液として、プロピレンカーボネート(PC)30体積%と、ジメチルカーボネート(DMC)70体積%との混合溶媒中に、電解質としてLiPF₆1mol/lを溶解させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0051】比較例2~比較例6

非水電解液として、プロピレンカーボネート（PC）と、ジメチルカーボネート（DMC）と、3-メチル-2-オキサゾリドンとを表1に示す混合比率にて混合し、電解質としてLiPF₆ 1mol/lを溶解させたものを用いたこと以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0052】比較例7

非水電解液として、エチレンカーボネート（EC）30体積%と、ジメチルカーボネート（DMC）70体積%との混合溶媒中に、電解質としてLiPF₆ 1mol/lを溶解させたものを用いたこと以外は、実施例6と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0053】比較例8～比較例12

非水電解液として、エチレンカーボネート（EC）と、ジメチルカーボネート（DMC）と、3-メチル-2-オキサゾリドン（OZ）とを表1に示す混合比率にて混合し、電解質としてLiPF₆ 1mol/lを溶解させたものを用いたこと以外は、実施例6と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0054】表1に、実施例1～実施例10及び比較例1～比較例12の円筒型非水電解液電池の非水電解液を調製する際の各溶媒の混合比率を示す。

【0055】

【表1】

	混合比率（体積%）			
	PC	EC	OZ	DMC
実施例1	29.95	0	0.05	70
実施例2	29.9	0	0.1	70
実施例3	29.7	0	0.3	70
実施例4	29.5	0	0.5	70
実施例5	29.2	0	0.8	70
実施例6	0	29.95	0.05	70
実施例7	0	29.9	0.1	70
実施例8	0	29.7	0.3	70
実施例9	0	29.5	0.5	70
実施例10	0	29.2	0.8	70
比較例1	30	0	0	70
比較例2	29.99	0	0.01	70
比較例3	29	0	1	70
比較例4	28.5	0	1.5	70
比較例5	28	0	2	70
比較例6	27	0	3	70
比較例7	0	30	0	70
比較例8	0	29.99	0.01	70
比較例9	0	29	1	70
比較例10	0	28.5	1.5	70
比較例11	0	28	2	70
比較例12	0	27	3	70

* 【0056】＜評価＞実施例1～実施例10及び比較例1～比較例12において作製した非水電解液二次電池について、下記のようにして試験を実施し、サイクル特性、低温特性及び負荷特性を評価した。

【0057】（1）サイクル特性

まず、23℃において1Aの定電流充電を上限電圧4.2Vまで行い、その後は、充電時間が合計3時間になるまで定電圧充電を行った。続いて、0.7Aの定電流で終止電圧2.75Vまで放電を行い、これを1サイクルとした。そして、このような充放電を100サイクル繰返し、2サイクル目の容量を100%（初期放電容量）としたときの100サイクル目の放電容量維持率（%）を次式（1）により求めた。

【0058】

【数1】

$$\text{放電容量維持率（\%）} = \frac{\text{100サイクル目の放電容量}}{\text{2サイクル目の放電容量}} \times 100 \quad \cdots (1)$$

【0059】実施例1～実施例5及び比較例1～比較例6（プロピレンカーボネート（PC）系電解液使用）に

おける試験の結果を図2に示す。図2において初期放電容量の結果は、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)を電解液に混合していない比較例1の2サイクル目の放電容量を100%とした。

【0060】また、実施例6～実施例10及び比較例7～比較例12(エチレンカーボネート(EC)系電解液使用)における試験の結果を図3に示す。図3において初期放電容量の結果は、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)を電解液に混合していない比較例7の2サイクル目の放電容量を100%とした。

【0061】(2)低温特性
-20℃、-10℃、0℃の3種類の温度条件下において、1Aの定電流充電を上限電圧4.2Vまで行い、その後は、充電時間が合計3時間になるまで定電圧充電を行った。続いて、0.7Aの定電流で終止電圧2.75Vまで放電を行い、それぞれの温度における放電容量(%)を求めた。

【0062】実施例1～実施例5及び比較例1～比較例6(プロピレンカーボネート(PC)系電解液使用)における試験の結果を図4に示す。図4においては、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)を電解液に混合していない比較例1の放電容量を100%とした。

【0063】また、実施例6～実施例10及び比較例7～比較例12(エチレンカーボネート(EC)系電解液使用)における試験の結果を図5に示す。図5においては、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)を電解液に混合していない比較例7の放電容量を100%とした。

【0064】(3)負荷特性
まず、23℃において1Aの定電流充電を上限電圧4.2Vまで行い、その後は、充電時間が合計3時間になるまで定電圧充電を行った。続いて、0.2A、0.7A、2Aの3種類の定電流で終止電圧2.75Vまで放電を行い、それぞれの電流値における放電容量(%)を求めた。

【0065】実施例1～実施例5及び比較例1～比較例6(プロピレンカーボネート(PC)系電解液使用)における試験の結果を図6に示す。図6においては、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)を電解液に混合していない比較例1の放電容量を100%とした。

【0066】また、実施例6～実施例10及び比較例7～比較例12(エチレンカーボネート(EC)系電解液使用)における試験の結果を図7に示す。図7においては、3-メチル-2-オキサゾリドン(OZ)を電解液に混合していない比較例7の放電容量を100%とした。

【0067】図2及び図3より、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有する実施例1～実施例10の非水電解液二次電池は、非水電解液中に3-メチル-2-オキ

サゾリドンを0.05体積%未満及び1体積%以上の範囲で含有する比較例1～比較例12の非水電解液二次電池と比較して初期放電容量が向上していることがわかる。また、放電容量維持率においても実施例1～実施例10の非水電解液二次電池は、全て90%以上という高い放電容量維持率を示しているが、比較例1～比較例12の非水電解液二次電池の放電容量維持率は、全て90%を下回っている。したがって、これより、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有することによって、非水電解液二次電池は初期放電容量及び放電容量維持率が向上することがわかる。

【0068】図4及び図5より、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有する実施例1～実施例10の非水電解液二次電池は、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%未満及び1体積%以上の範囲で含有する比較例1～比較例12の非水電解液二次電池と比較して、0℃、-10℃、-20℃の全ての温度において放電容量が向上していることがわかる。したがって、これより、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有することによって、非水電解液二次電池は低温においても放電容量が向上すること、すなわち、低温特性が向上することがわかる。

【0069】図6及び図7より、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有する実施例1～実施例10の非水電解液二次電池は、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%未満及び1体積%以上の範囲で含有する比較例1～比較例12の非水電解液二次電池と比較して、放電電流が0.2A、0.7A、2Aの全ての放電条件において放電容量が向上していることがわかる。したがって、これより、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有することによって、非水電解液二次電池は放電時の負荷を大きくした場合においても放電容量が向上すること、すなわち、負荷特性が向上することがわかる。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料からなる負極と、リチウムと1種以上の遷移金属との複合酸化物からなる正極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、非水電解液中に3-メチル-2-オキサゾリドンを0.05体積%以上1体積%未満の範囲で含有させることにより、優れた初期特性、サイクル特性、低温特性及び負荷特性を兼ね備えた非水電解液電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を適用した円筒型非水電解液二次電池の縦断面図である。

【図 2】実施例 1～実施例 5 及び比較例 1～比較例 6 の初期放電容量と放電容量維持率を示す特性図である。

【図 3】実施例 6～実施例 10 及び比較例 7～比較例 12 の初期放電容量と放電容量維持率を示す特性図である。

【図 4】実施例 1～実施例 5 及び比較例 1～比較例 6 の低温特性を示す特性図である。

【図 5】実施例 6～実施例 10 及び比較例 7～比較例 12

* 2 の低温特性を示す特性図である。

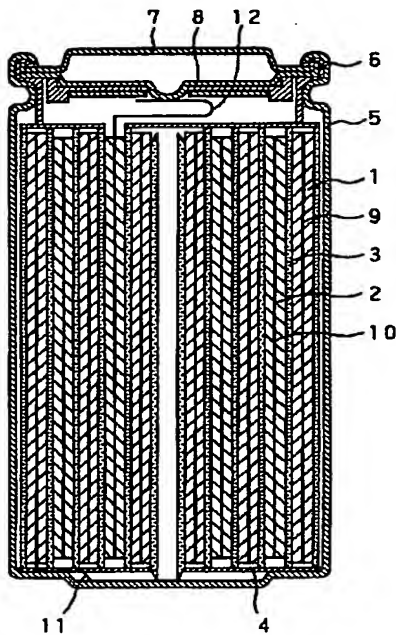
【図 6】実施例 1～実施例 5 及び比較例 1～比較例 6 の負荷特性を示す特性図である。

【図 7】実施例 6～実施例 10 及び比較例 7～比較例 12 の負荷特性を示す特性図である。

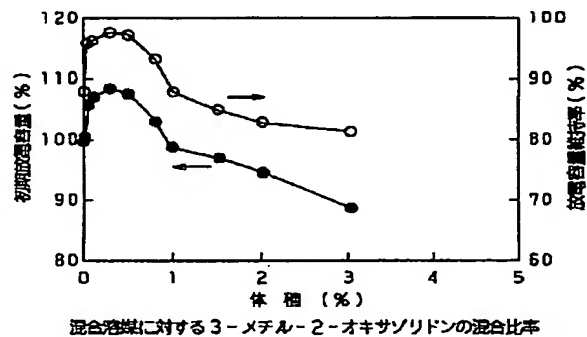
【符号の説明】

1 負極、2 正極、3 セパレータ、4 絶縁板、5 電池缶、6 絶縁封口ガスケット、7 電池蓋、8 電流遮断用薄板、9 負極集電体、10 正極集電体、11 負極リード、12 正極リード

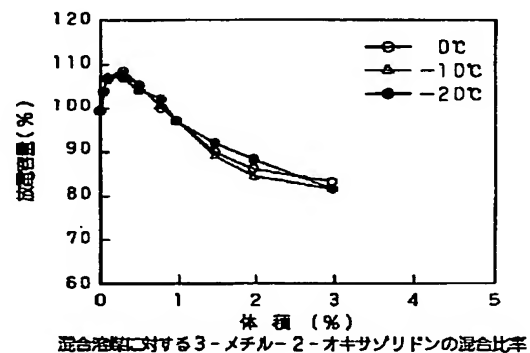
【図 1】



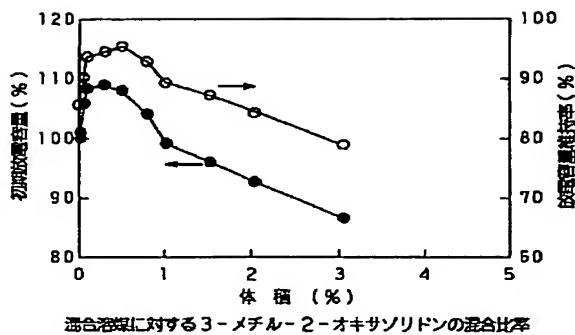
【図 2】



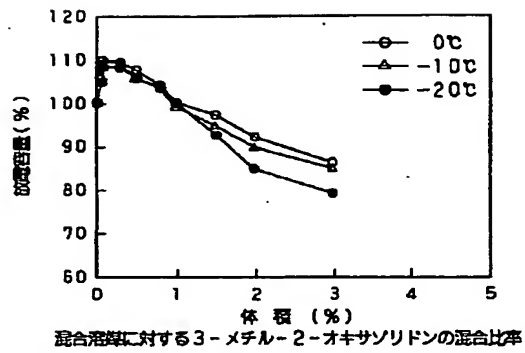
【図 4】



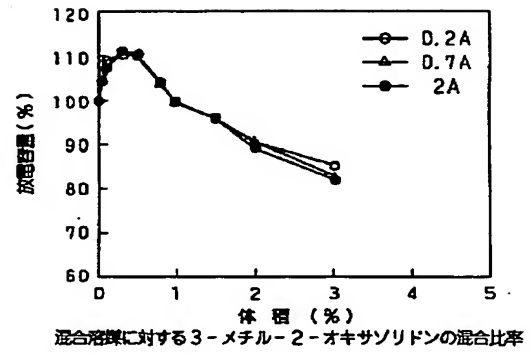
【図 3】



【図5】



【図6】



【図7】

